

На правах рукописи

КАМАЛОВА Дина Илевна

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД КОНФОРМАЦИОННЫХ
ЗОНДОВ В ИЗУЧЕНИИ ЛОКАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность: 01.04.05 - Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Казань – 2006

Работа выполнена на кафедре оптики и нанофотоники Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И.Ульянова-Ленина»

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Салецкий Александр Михайлович,

доктор физико-математических наук,
профессор Бурейко Сергей Федорович,

доктор физико-математических наук,
профессор Козлов Владимир Константинович

Ведущая организация: Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского

Защита состоится 22 февраля 2007 года в 14.30 на заседании диссертационного совета Д 212.081.07 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г.Казань, ул. Кремлевская, 18, физфак, ауд.210.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Казанского государственного университета.

Автореферат разослан ____ января 2007 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук, доцент _____ Сарандаев Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Многие физические свойства полимерных материалов и явления, происходящие в них, обусловлены локальной подвижностью макромолекул при различных температурах, в частности, при температурах ниже температуры стеклования. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию физических свойств полимеров различного строения. На основании этих данных в ряде случаев можно сделать определенные прогнозы относительно направления создания новых полимерных материалов с требуемыми физическими свойствами, например, для использования при мембранных методах разделения веществ или в качестве защитных оболочек и слоев. В этой области получены важные результаты и продолжаются интенсивные исследования явлений, связанных с селективным переносом молекул газов и жидкостей через полимеры. Важными свойствами полимера, которые определяют диффузию газов в нем, проницаемость, селективность и другие физические свойства, являются величина свободного объема и его наноструктура.

Свободный объем в полимерах играет большую роль в процессах трансляционной и вращательной диффузии низкомолекулярных соединений в полимере, которые могут быть использованы в качестве зондов. Поведение таких зондов исследуется различными методами. Одним из перспективных методов исследования является инфракрасная спектроскопия. В колебательных спектрах ярко проявляются структура молекул, внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия. Колебательная спектроскопия давно используется в конформационных исследованиях, и пути решения ряда конформационных задач с помощью этого метода широко известны. Вместе с тем представляется актуальным расширение возможностей колебательной спектроскопии, в частности, для изучения молекулярной подвижности в полимерах.

Цель данной работы – разработка и апробация ИК-спектроскопического метода конформационных зондов для изучения локальной динамики полимеров, систематическое исследование этим методом релаксационных переходов, локальной динамики и наноструктуры свободного объема в стеклообразных полимерах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- подбор конформационных зондов с разными активационными объемами, позволяющими изучать локальную динамику различных фрагментов макромолекул: экспериментальное исследование ИК-спектров зондов в температурном интервале 300-80 К, расчеты и интерпретация ИК-спектров, выделение аналитических конформационно-чувствительных полос зондов;

- ИК-спектроскопическое изучение межмолекулярных взаимодействий зондов с низкомолекулярными и высокомолекулярными средами, определение термодинамических параметров конформационных равновесий зондов;
- исследование контуров полос поглощения ИК-Фурье-спектров полимеров в интервале температур 300-80 К;
- экспериментальное определение температур замораживания конформационных переходов молекул зондов в полимерных матрицах;
- построение корреляционных зависимостей, связывающих объемы вращающихся фрагментов молекул зондов с температурой;
- определение эффективных размеров подвижных элементов свободного объема в полимерных матрицах для различных температур;
- установление связи между эффективными размерами подвижных микрополостей и коэффициентами диффузии ряда газов в стеклообразных полимерах.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые

- предложен и развит ИК-спектроскопический метод изучения локальной динамики в стеклообразных полимерах - метод конформационно-неоднородных зондов;
- ИК-спектроскопическим методом конформационных зондов определены температуры замораживания локальной подвижности в стеклообразных полимерных матрицах, предназначенных для применения в газоразделительных мембранах;
- определены эффективные размеры подвижных микрополостей в ряде стеклообразных полимеров;
- с использованием новых методов математической обработки ИК-Фурье-спектров полимеров определены параметры вращения боковых и концевых CH_3 - и CF_3 -групп макромолекул новых полиэфиримидов, предназначенных для мембранного газоразделения;
- изучены межмолекулярные взаимодействия зондов с низкомолекулярными и высокомолекулярными средами.

Научно-практическая ценность работы заключается в фундаментальном характере исследованных явлений и установленных зависимостей. Предложенный в работе ИК-спектроскопический метод конформационных зондов позволяет получать новую информацию о локальной динамике полимеров и расширяет возможности колебательной спектроскопии в области изучения макромолекул. Полученные в работе экспериментальные данные развивают представления о динамике фрагментов макромолекул и наноструктуре свободного объема в полимерах. Они могут быть использованы при создании полимерных разделительных мембран, анализе диффузии веществ в мембранах, защитных покрытиях и слоях, оптимизации мембранных процессов разделения смесей. Определенные в ходе работы значения

термодинамических параметров и констант конформационных равновесий, а также энергий активации конформационных превращений представляют собой самостоятельную ценность для физики межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, они могут быть использованы при выборе параметров моделирования межмолекулярных взаимодействий в теории конденсированного состояния вещества.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований ИК-спектров поглощения представляют самостоятельный интерес для молекулярной спектроскопии.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в центральных и зарубежных журналах (Известия РАН: серия физическая, Журнал физической химии, Ученые записки Казанского университета, Журнал структурной химии, Высокомолекулярные соединения, Spectrochimica Acta, Applied Spectroscopy, Polymer, Journal of Molecular Structure, Asian Journal of Spectroscopy, Proceedings of SPIE и др.), а также в тезисах научных докладов. Всего 88 публикаций, в том числе 53 статьи и 35 тезисов докладов.

Апробация работы. Материалы диссертации представлялись, докладывались и обсуждались на следующих симпозиумах и конференциях: XXII Всероссийский съезд по спектроскопии (2001, Звенигород), Всероссийские и международные молодежные научные школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, 1998-2006), European Polymer Congress (2005, Moscow), XIV, XV International Conferences on Chemical Thermodynamics (2002, S.-Petersburg; 2005, Moscow), VII, VIII Международные симпозиумы «Фотонное эхо и когерентная спектроскопия» (2001, Великий Новгород; 2005, Калининград), Всероссийские конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 1999-2006), III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004» (2004, Москва), XII, XIII симпозиумы по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (2004, Пущино; 2006, Санкт-Петербург), XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2003, Казань), VIII, IX Международные чтения по квантовой оптике (1999, Казань; 2003, Санкт-Петербург), XV International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research (2003, Berlin), итоговые научные конференции КГУ.

На защиту выносятся следующие положения диссертации:

1. Предложенный ИК-спектроскопический метод конформационных зондов позволяет изучать локальную подвижность макромолекул и наноструктуру свободного объема полимера.

2. Экспериментально наблюдаемое по ИК-спектрам поглощения замораживание конформационных переходов зондов в полимерных матрицах обусловлено вторичными релаксационными процессами.

3. Установленные экспериментальным путем корреляционные зависимости между размерами вращающихся фрагментов конформационных зондов и температурой замораживания внутреннего вращения зондов в полимерных матрицах позволяют определять тип локальной подвижности макромолекул при различных температурах и природу релаксационных переходов.

4. Размеры подвижных микрополостей в стеклообразных полимерах коррелируют с коэффициентами диффузии газов в них.

5. Анализ результатов ИК-спектроскопического исследования термодинамических параметров конформационных равновесий дает возможность выделять вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий.

6. Определение барьеров вращения метильных групп в низкомолекулярных и высокомолекулярных соединениях по контурам ИК-полос поглощения позволяет установить характер вращательной подвижности боковых и концевых метильных групп полимеров в температурном интервале 300-80 К.

Объем и структура диссертации. Диссертация (248 страниц) состоит из введения, пяти глав (84 рисунка, 35 таблиц), основных результатов и списка литературы (180 наименований).

Первая глава посвящена обзору методов исследования локальной молекулярной динамики и распределения свободного объема в стеклообразных полимерах. Гибкость полимерных цепей связана с явлением внутреннего вращения, которое происходит вокруг простых химических связей и которое, как известно, вызывает появление различных конформаций. Соседние связи вращаются вместе с боковыми группами, принадлежащими этим связям. При сближении групп вращение тормозится вследствие их взаимодействия, то есть увеличиваются потенциальные барьеры. Иногда это торможение так сильно, что вращение переходит в крутильные колебания вблизи положения с минимальной потенциальной энергией.

Колебательно-вращательные движения атомов, боковых групп, повороты различных внутрицепных групп атомов характеризуются разными временами релаксации. Усложнение молекулярной структуры приводит к расширению релаксационного спектра. Каждый вид молекулярного движения в полимерах замораживается при вполне определенной температуре. Эта температура является типичной для каждого полимера, она определяется химическим строением и структурными особенностями материала. От типов молекулярного движения существенным образом зависят механические, тепловые, диэлектрические и диффузионные свойства полимеров.

Релаксационные переходы могут быть обнаружены с применением как высокочастотных методов (ЯМР, ЭПР, акустический, диэлектрический,

механический), так и низкочастотных методов (например, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ и другие). Большую группу методов изучения молекулярного движения и наноструктуры свободного объема в полимерах составляют зондовые методы (методы спиновых, флуоресцентных, фотохромных, электрохромных зондов, метод позитронной аннигиляции и другие). Суть этих методов сводится к тому, что в исследуемый полимерный образец вводится малое количество вещества (зонда), поведение которого анализируется каким-либо физическим методом. Изучая поведение зонда с хорошо изученными свойствами, можно получить информацию о распределении свободного объема и связанной с ним локальной подвижности макромолекул.

Разнообразие методов исследования молекулярной подвижности в полимерах указывает на большой интерес к проблеме молекулярной подвижности в полимерах. В настоящее время не существует универсального подхода к данной проблеме. Релаксационные методы позволяют определять температуру размораживания подвижности и энергию активации соответствующих процессов, однако, как правило, оставляют открытым вопрос о том, что это за процессы. Калориметрический и дилатометрический методы позволяют исследовать только α - и β -релаксационные переходы. Методы ЯМР-, ИК- и ДИК-спектроскопии в ряде случаев дают достаточно интересную информацию, однако круг объектов, доступных для исследования ими, весьма ограничен. Зондовые методы позволяют для конкретной температурной области определять размер кинетических единиц, энергию активации диффузии, параметры распределения свободного объема. Авторы работ придерживаются различных теоретических концепций и трактуют полученные результаты с различных позиций. Поэтому актуальными являются дальнейшие исследования в этой области. И поскольку распространенным типом движения в полимерах является внутреннее вращение, то целесообразным представляется его изучение с помощью зондов, обладающих собственным внутренним вращением.

Во второй главе приводятся описание предложенного ИК-спектроскопического метода конформационных зондов и результаты исследований локальной молекулярной подвижности в стеклообразных полимерах. Суть метода заключается в следующем. К стеклообразному полимеру добавляется малое (1-3 масс.%) количество низкомолекулярного конформационно-неоднородного соединения, играющего роль зонда. Молекулы зонда находятся в двух конформациях, между которыми устанавливается динамическое равновесие: $A \leftrightarrow B$. В ИК-спектре зонда выделяются две полосы, относящиеся к двум конформерам. Для их интегральных интенсивностей (оптических плотностей) выполняется закон Ламберта-Бугера-Беера:

$$D_A = \alpha_A l c_A, \quad D_B = \alpha_B l c_B, \quad (1)$$

где α_A и α_B - интегральные коэффициенты поглощения соответствующих полос, l - толщина поглощающего слоя, c_A и c_B - концентрации конформеров. Отношение концентраций определяется константой равновесия K , зависящей от температуры:

$$K = c_A / c_B = \exp(-\Delta G_0 / RT), \quad (2)$$

где ΔG_0 - разность свободных энергий конформаций, которая может быть представлена как разность энтальпийного и энтропийного членов:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0, \quad (3)$$

где ΔH_0 и ΔS_0 - соответственно разности энтальпий и энтропий конформаций. Из (1)-(3) имеем

$$\ln(D_A / D_B) = \ln(\alpha_A / \alpha_B) - \Delta H_0 / RT + \Delta S_0 / R \quad (4)$$

Из соотношения (4) следует, что если в системе существуют конформационные переходы и $\Delta H_0 \neq 0$, то логарифм отношения интенсивностей полос поглощения, относящихся к различным конформациям, зависит от температуры. Если с понижением температуры конформационные переходы прекращаются, т.е. отношение концентраций c_A / c_B не меняется с температурой, то в предположении постоянства $\ln(\alpha_A / \alpha_B)$ график зависимости $\ln(D_A / D_B)$ от $1/T$ должен представлять собой прямую, параллельную оси абсцисс. Таким образом, по зависимости $\ln(D_A / D_B)$ от $1/T$ можно сделать вывод о том, происходят в системе конформационные переходы или они заморожены. В частности, возможен случай, когда в некоторой изучаемой области температур переходы происходят, в другой - нет. В этом случае зависимость $\ln(D_A / D_B) = f(1/T)$ состоит из двух ветвей, пересекающихся при температуре, обозначаемой нами T_f и являющейся температурой замораживания конформационных переходов молекулы зонда в матрице (рис. 1). Если же $\ln(\alpha_A / \alpha_B)$ зависит от температуры, то правая часть графика будет непараллельна оси абсцисс, а иметь некоторый наклон, который не затрудняет определение точки пересечения двух ветвей зависимости $\ln(D_A / D_B) = f(1/T)$.

Необходимым условием применения метода является изучение спектров и характеристик внутреннего вращения зонда, что является отдельной задачей, описанной в главе 5. Также требуется знание спектра полимера, чтобы область ИК-спектра с аналитическими полосами поглощения зонда приходилась на область прозрачности исследуемого полимера. В противном случае требуется производить вычитание спектров и выделение полос зонда. Следует отметить,

что полосы поглощения зонда имеют малую оптическую плотность (рис.2), что связано с низкой концентрацией зонда в полимере. Кроме того, эти полосы наблюдаются на фоне поглощения полимера. Поэтому выделение полос поглощения зонда является весьма сложной задачей и решить ее во многих случаях удастся лишь с применением ИК-Фурье-спектроскопии.

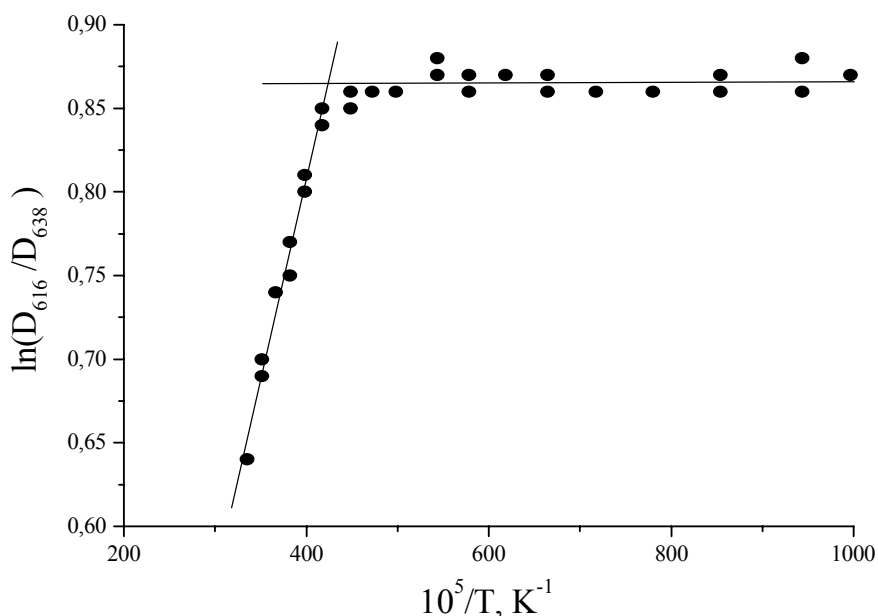


Рис. 1. Характерный график зависимости $\ln(D_A/D_B) = f(1/T)$ для зонда 1,2-тетрабромэтан в полибутилметакрилате

В проведенных экспериментальных исследованиях ИК-спектроскопическим методом конформационных зондов наноструктуры свободного объема и локальной молекулярной подвижности в стеклообразных полимерах в качестве зондов использовались низкомолекулярные соединения, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Используемые зонды, ван-дер-ваальсовы объемы молекул V_p и объемы вращающихся фрагментов V_p^\neq

№	Зонд	$V_p, \text{\AA}^3$	$V_p^\neq, \text{\AA}^3$
1	1,2-бромфторэтан (БФЭ)	71.5	13.0
2	1,2-дихлорэтан (ДХЭ)	75.2	23.9
3	метоксидихлорфосфиноксид (МДХФ)	96.8	26.3
4	транс-1,2-дихлорциклогексан (ДХЦГ)	132.3	34.9
5	1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ)	133.0	56.6
6	1,2-дифенилэтан (ДФЭ)	197.0	85.9
7	1,2-дипарабромфенилэтан (ДПБФЭ)	242.0	108.2

Каждый зонд можно охарактеризовать активационным объемом V_p^\ddagger , который представляет минимальный свободный объем в матрице, необходимый для внутреннего вращения в молекуле зонда и перехода из одной конформации в другую. Мы полагаем, что минимальная величина V_p^\ddagger близка к ван-дер-ваальсову объему вращающегося фрагмента зонда, который определялся по аддитивной схеме.

По ИК-спектрам образцов систем полимер-зонд в интервале температур 300 - 80 К экспериментально исследовались температурные зависимости логарифма отношения оптических плотностей D полос поглощения, принадлежащих разным конформерам $\ln(D_g / D_t)$. В качестве примера на рис. 2 приведены фрагменты ИК-спектров системы ТБЭ-ПММА при трех температурах. Из спектров видно, что с понижением температуры меняется соотношение интенсивностей конформационно-чувствительных аналитических полос поглощения: 616 (*гош*) и 638 (*транс*) см^{-1} . Было обнаружено, что для систем полимер-зонд эти зависимости $\ln(D_g / D_t)$ от T^{-1} состоят из двух линейных ветвей, пересекающихся при температуре T_f .

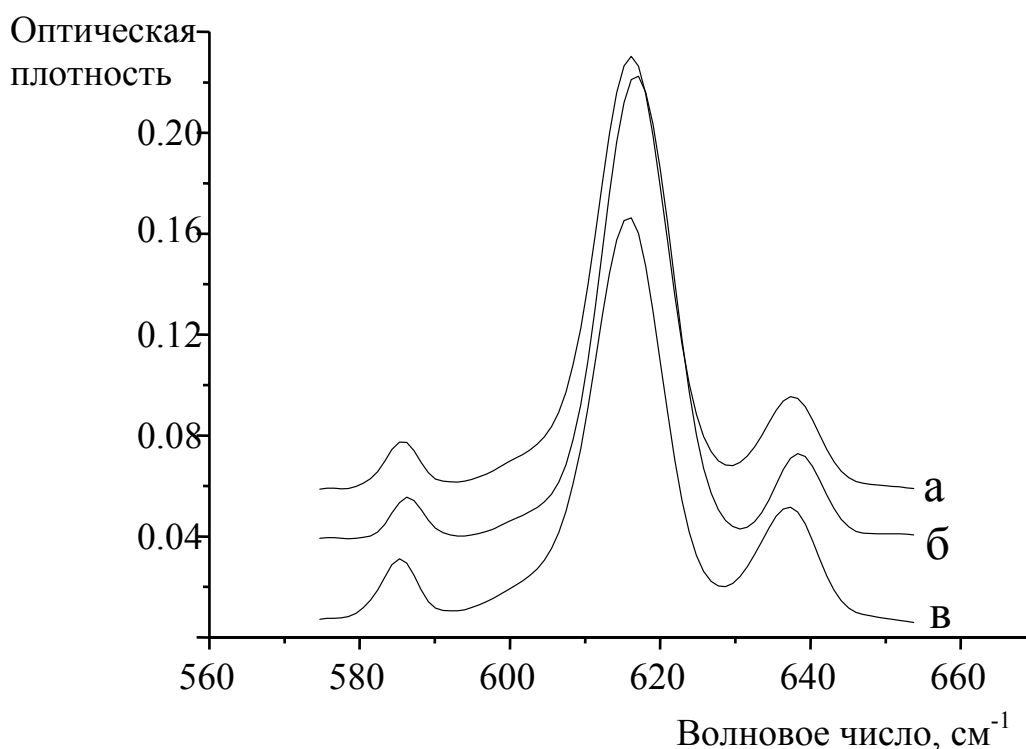


Рис. 2. ИК-спектры ТБЭ в ПММА при температурах: а)150, б)240, в)280 К

С помощью метода конформационных зондов изучалось конформационное поведение фрагментов макромолекул полимеров: полиметилметакрилат (ПММА), полипропилен (ПП), полибутилметакрилат (ПБМА), поливинилтриметилсилан (ПВТМС), политриметилсилилпропин

(ПТМСП), поливинилацетат (ПВА), полибутадиен (ПБД), полиизобутилен (ПИБ), полиэтилакрилат (ПЭА), поливинилбутираль (ПВБ), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), полиэфиримиды, условно обозначенные как ПЭИ-1, ПЭИ-3 и ПЭИ-5.

С помощью метода конформационных зондов можно получить информацию о внутреннем вращении в исследуемом полимере. В случае, когда конформационно-подвижный фрагмент молекулы зонда будет таким же, что и боковые или концевые группы изучаемого полимера, мы можем судить о температуре замораживания подвижности соответствующих групп в самом полимере. Если полимер не содержит группы, равные или близкие по объему конформационно-подвижному фрагменту зонда, то описанная методика может дать ценную информацию о неоднородности структуры полимера и о распределении свободного объема. Таким образом, подбирая конформационно-подвижный фрагмент молекулы зонда близким по объему к сегменту, звену, боковой или концевой группе исследуемого полимера, можно получить данные о подвижности конкретной кинетической единицы полимера. Поэтому при использовании метода конформационных зондов необходимо применение различных зондов, отличающихся размерами вращающихся фрагментов.

Применяемые в методе в качестве конформационных зондов молекулы имеют малые объемы вращающихся фрагментов по сравнению с объемами зондов в других зондовых методах, что позволяет более детально отражать реальную локальную динамику молекул изучаемой среды. Мы изучаем внутреннее вращение молекул зонда, которое очень близко к внутреннему вращению боковых фрагментов полимерных цепей. Это является достоинством метода. Кроме того, особенностью метода является то, что он не использует фотораспад молекул зонда.

Исследование поведения конформационных зондов в низкомолекулярных стеклующихся средах показало, что конформационные превращения зондов прекращаются при температуре стеклования низкомолекулярной матрицы. Это позволяет сделать вывод о том, что замораживание конформационной подвижности зондов в низкомолекулярных жидкостях связано со стеклованием раствора, когда молекулы зонда находятся в жестком каркасе из молекул растворителя, и при этом возрастает барьер внутреннего вращения.

В случае высокомолекулярных сред замораживание конформационных превращений наблюдается при температурах T_f , которые ниже температур стеклования T_g полимеров, и обусловлено процессами, происходящими в стеклообразном полимере и, таким образом, связанными с локальной подвижностью полимерных цепей и распределением свободного объема в полимере. При температурах выше T_f имеется локальная подвижность таких

Таблица 2. Температуры релаксационных переходов в ПММА ($T_g=380$ K)

T_{rel} , K	Метод	Отнесение
188-198	температурная зависимость жесткости	движение метильных групп основной цепи
190	измерение модуля Юнга	-
198	измерение скорости звука	движение метильных групп основной цепи
170	ДИК-спектроскопия	γ -переход
150-250	ЯМР-спектроскопия	-
190 \pm 10	конформационные зонды ($V_p^\ddagger=26 \text{ \AA}^3$)	подвижность групп OCH_3
289-290	дифференциальная сканирующая калориметрия	сегментальная подвижность, включающая <i>транс</i> - и <i>гош</i> -переходы в областях с более низкой плотностью (β -релаксация)
260-295	механическая релаксация	β -релаксация
250	длинноволновая ИК-спектроскопия	замораживание конформационных переходов в полимере
244-254	аннигиляция позитронов	вращение боковой группы
253	механическая релаксация	вращение OCH_3 -групп
291	акустическая релаксация	переориентационные и колебательные движения OCH_3 -групп (β -релаксация)
277	измерение скорости звука	переориентационные и колебательные движения OCH_3 -групп (β -релаксация)
240 \pm 10	конформационные зонды ($V_p^\ddagger=57 \text{ \AA}^3$)	подвижность группы C(O)OCH_3
345	измерение скорости звука	вращение C(O)OCH_3 -групп вокруг основной цепи
313	механическая релаксация	вращение C(O)OCH_3 -групп вокруг основной цепи (β -релаксация)
323	фотохромные зонды	вращение C(O)OCH_3 -групп (β -релаксация)
333	механическая релаксация	подвижность фрагментов, меньших статистических сегментов
330	ЯМР-спектроскопия	флипы на 180° боковой группы (β -релаксация)
325 \pm 15	конформационные зонды ($V_p^\ddagger=108 \text{ \AA}^3$)	мономерное звено ПММА

фрагментов полимерных цепей, которые близки по своим размерам к вращающимся фрагментам молекул зондов. Для всех изученных полимеров выполняется следующая закономерность: зонд с большим объемом конформационно-подвижного фрагмента имеет температуру T_f выше, чем зонд с меньшим объемом. В качестве примера в таблице 2 приведены данные для ПММА по релаксационным переходам, полученные разными методами, в том числе методом конформационных зондов. Анализ релаксационных переходов был проведен для всех изученных полимеров.

Так, один из релаксационных переходов в ПММА наблюдается при 190 ± 10 К (данные измерений прочности, модуля Юнга, скорости звука). Этот переход относят к замораживанию вращения метильных групп, присоединенных к основной цепи ПММА. Вблизи указанной температуры происходит замораживание конформационных переходов в зондах ДХЭ и МДХФ. Величины V_p^\ddagger этих зондов находятся в пределах $26\text{--}30 \text{ \AA}^3$. Ван-дер-ваальсов объем группы OCH_3 составляет 25 \AA^3 , и можно полагать, что данный процесс соответствует замораживанию вращения именно группы OCH_3 . Релаксационный переход при более высокой температуре (240 ± 10 К) соответствует T_f для зонда ТБЭ с $V_p^\ddagger = 56.6 \text{ \AA}^3$. К приведенному объему близок объем боковой группы C(O)OCH_3 , подвижность которой и замораживается при указанной T_f . Следующий релаксационный переход в ПММА обнаружен в интервале температур $301\text{--}345$ К методами механической, ультразвуковой релаксации, ЯМР-спектроскопии и методом фотохромных зондов. При этой температуре происходит замораживание конформационных переходов в ДПБФЭ с $V_p^\ddagger = 108.2 \text{ \AA}^3$. Следовательно, объем кинетических единиц, ответственных за соответствующий релаксационный процесс, близок к такой величине. Этому условию удовлетворяет мономерное звено ПММА.

В третьей главе представлены результаты ИК-спектроскопического исследования распределения свободного объема в стеклообразных полимерах методом конформационных зондов. Соотношение между размерами элементов свободного объема (его наноструктурой) и ван-дер-ваальсовым объемом кинетических единиц полимера необходимо при обсуждении механизма локальной молекулярной подвижности. С целью изучения распределения свободного объема была установлена зависимость температур замораживания конформационных переходов для различных зондов в одном полимере от объема подвижной группы. Наблюдается корреляция между величинами T_f и V_p^\ddagger (рис. 3).

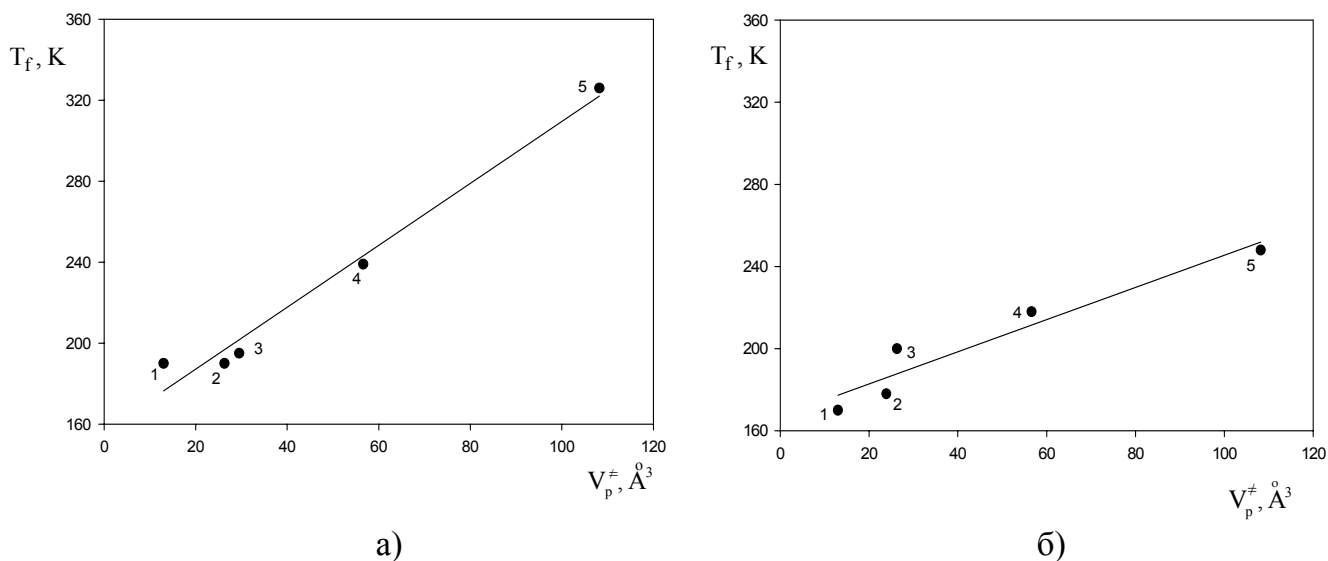


Рис. 3. Корреляции между V_p^0 и T_f для ПММА (а) и ПВА (б)

Для анализа процессов в полимерной матрице, которые приводят к замораживанию конформационных превращений молекул зондов и вторичным релаксационным переходам, мы рассмотрели модель жесткой полимерной матрицы с неподвижными дырками, в которых находятся молекулы зонда. В рамках такой модели можно говорить о том, что при достижении температуры T_f свободный объем вокруг зонда становится меньше размера вращающегося фрагмента зонда и конформационные превращения зонда прекращаются (конформационное равновесие зонда замораживается). Замораживание конформационной подвижности молекул зонда означает, что вблизи молекулы зонда отсутствует полость, размер которой допускает конформационный переход. Однако при этой температуре для зондов с меньшими размерами конформационные превращения происходят.

Объяснить поведение различных зондов в ПММА и ПВА лишь температурным сжатием жесткой полимерной матрицы и, следовательно, уменьшением размера дырки в полимере с понижением температуры не представляется возможным. Действительно, если эта модель верна, то, используя наблюдаемые зависимости $V_p^0 = f(T_f)$, можно оценить для ПММА коэффициент расширения по уравнению: $\alpha = (V_2 - V_1)/(V_1(T_2 - T_1))$, $T_2 > T_1$. В качестве температур T_1 и T_2 были выбраны температуры T_f для БФЭ (190 K) и для ДПБФЭ (325 K) в матрице ПММА. Из модели жесткой матрицы следует, что эффективные размеры полостей при этих температурах близки к размерам вращающихся фрагментов БФЭ и ДПБФЭ, т.е. близки к 13 и 108 \AA^3 соответственно. Используя эти величины, мы оценили величину α и получили $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. В литературе для ПММА приводится значение $\alpha = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Таким образом, объяснить замораживание конформационного равновесия зонда в стеклообразной матрице только температурным сжатием жесткой матрицы не удастся.

Мы полагаем, что при интерпретации зависимостей, показанных на рис.3, следует использовать представление об эластичной матрице и рассматривать две составляющие свободного объема в полимере. При температурах $T < T_g$ свободный объем является суммой свободного объема V_T , связанного с тепловой подвижностью фрагментов полимерных цепей, и свободного объема V_N , связанного с неравновесной структурой стеклообразной полимерной матрицы. Свободный объем V_T формируется из подвижных дырок, а свободный объем V_N - из неподвижных. Размер неподвижной дырки меняется (пульсирует), так как он складывается из неизменной части, обусловленной неравновесностью структуры, и переменной части. В процессе движения подвижные дырки соединяются и разъединяются с неподвижными. Формирование подвижных дырок обусловлено тепловыми движениями атомов полимерных цепей и в том числе внутренним вращением различных боковых фрагментов. В зависимости от углов поворота фрагментов цепей происходит возникновение дырок и их перемещение по всему объему полимера. Размеры подвижных дырок определяются преимущественно размерами вращающихся фрагментов полимерных цепей. Поэтому «эффективным элементом свободного объема» мы называем объем полости, которая необходима для вращения подвижной группы, т.е. V_p^\neq .

Предлагаемые нами представления процессов в полимерной матрице в значительной степени согласуются с литературными данными расчетов методом молекулярной динамики, с помощью которого рассмотрена диффузия малых молекул (пенетрантов) в аморфных полимерах. Диффузия пенетранта происходит скачками из одного места в другое. Во время перескока пенетрант двигается от полости к полости очень короткое время по сравнению со временем пребывания в полости. Посредством флуктуаций, имеющих обычно в полимере, проходы между полостями открываются на очень короткие промежутки времени, и пенетрант может передвинуться по каналу в соседнюю полость прежде, чем канал закроется. Полости могут в некоторой степени флуктуировать по размерам и форме. Возникающие каналы и есть подвижные дырки, которые составляют свободный объем V_T , а неподвижные полости - V_N .

Наличие движущихся дырок и пульсация размеров неподвижных дырок позволяет объяснить наблюдаемое замораживание конформационных переходов в молекулах зонда. С понижением температуры до T_f прекращается внутреннее вращение определенных боковых фрагментов полимерных цепей. Сначала прекращается подвижность более крупных фрагментов, а по мере дальнейшего понижения температуры замораживаются все более мелкие

фрагменты полимерных цепей. Соответственно сначала прекращается подвижность крупных дырок, а при дальнейшем понижении температуры останавливаются более мелкие дырки. При этом подвижные дырки определенных размеров превращаются в неподвижные. Иными словами, происходит перестройка наноструктуры свободного объема полимера. Общий объем полимера при таком превращении не меняется. Пульсация размеров неподвижных дырок, в которых в основном находятся молекулы зонда, при понижении температуры до T_f уменьшается. Это и приводит к замораживанию конформационных переходов молекул зондов. Можно заключить, что метод конформационных зондов позволяет определить температуры превращения дырок определенных размеров из подвижных в неподвижные. Или, иными словами, при достижении T_f амплитуда пульсации размера неподвижной дырки уменьшается настолько, что максимальный объем дырки становится меньше или равен величине объема вращающегося фрагмента зонда.

В таблице 3 представлены уравнения корреляций между $V_p^\#$ и T_f для полимеров ПБМА, ПВА, ПВХ, ПС, ПММА, а также эффективные размеры подвижных элементов свободного объема $V_{эфф}$ при температуре 300 К и размеры дырок V_h по данным спектроскопии аннигиляции позитронов, полученными разными авторами. Используя корреляции $V_{эфф} = f(T)$ и зная температуры релаксации, мы можем более корректно и определенно выполнить отнесение температур релаксации, полученных в том числе и другими методами исследования, к релаксаторам в полимере.

Таблица 3. Сопоставление данных по средним объемам подвижных дырок в полимерах с данными метода аннигиляции позитронов

Полимер	Уравнение корреляции	$V_{эфф}, \text{\AA}^3$ (300 К)	$V_h, \text{\AA}^3$ (300 К)
ПБМА	$V_{эфф}=0.93 T -163$	117	102
ПВА	$V_{эфф}=1.16 T -190$	157	92 81
ПВХ	$V_{эфф}=0.80 T -114$	127	92 84
ПС	$V_{эфф}=0.55 T -62$	103	111 110 95 105
ПММА	$V_{эфф}=0.66 T -104$	93	93

Из сопоставления данных, полученных двумя независимыми методами, следует, что для некоторых полимеров (ПММА, ПС, ПБМА) размеры элементов свободного объема по данным спектроскопии аннигиляции позитронов близки к результатам метода конформационных зондов и относятся к подвижным дыркам. Для полимеров ПВА, ПВХ эффективные размеры подвижных дырок превышают размеры элементов свободного объема, определенные методом аннигиляции позитронов. Метод аннигиляции позитронов не позволяет разделять дырки на подвижные и неподвижные. Кроме того, в ряде случаев он выявляет бимодальное распределение по размерам.

Методом конформационных зондов исследовались полимеры ПВТМС и ПТМСП, отличающиеся повышенным свободным объемом и высокими коэффициентами диффузии и проницаемости газов, благодаря чему эти полимеры привлекают большое внимание в качестве материалов газоразделительных мембран и исследуются различными методами. В качестве зондов мы использовали ТБЭ и ДПБФЭ. Было обнаружено, что для систем ПВТМС-ДПБФЭ и ПТМСП-ДПБФЭ зависимость $\ln(D_g / D_t)$ от $1/T$ состоит из двух линейных ветвей, пересекающихся при температурах T_f , равных 175 ± 15 и 165 ± 20 К соответственно. Для систем ПВТМС-ТБЭ и ПТМСП-ТБЭ конформационные превращения не прекращаются вплоть до 80 К. Это связано с тем, что средний размер дырок в исследуемых полимерах ПВТМС и ПТМСП вплоть до температуры $T \approx 80$ К превосходит объем активации молекулы зонда ТБЭ и, следовательно, замораживание подвижности кинетических единиц полимеров с объемом, сравнимым с V_p^\ddagger , происходит при T_f ниже 80 К.

Для ПВТМС и ПТМСП доля свободного объема большая и составляет 0.21 и 0.31 соответственно. ПТМСП имеет самую большую долю свободного объема из известных в настоящее время полимеров. Следовательно, замораживание конформационной подвижности зонда ДПБФЭ в ПВТМС и ПТМСП должно происходить при более низких температурах, чем в полимерах ПММА и ПВА, где доля свободного объема составляет 0.15 и 0.18. Это подтверждается полученными результатами (таблица 4).

Мы оценили по аддитивной схеме ван-дер-ваальсовы объемы V_p^\ddagger возможных кинетических единиц ПВТМС, которые составляют 22.0 \AA^3 для группы CH_3 и 86.3 \AA^3 для группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. В ПТМСП вращение вокруг двойных связей $\text{C}=\text{C}$ не происходит, и единственной возможной кинетической единицей в рассматриваемой области температур является боковая $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -группа. Замораживание ее подвижности происходит при температуре T_f , равной 165 К и близкой к температуре T_f в ПВТМС. Поэтому можно считать,

что при $T_f=175$ К в ПВТМС замораживается подвижность группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. В подтверждение полученных результатов была дополнительно изучена система ДФЭ-ПВТМС. Ван-дер-ваальсов объем конформационно-подвижной группы ДФЭ равен 85.9 \AA^3 , что практически совпадает с объемом группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Температура замораживания T_f оказалась равной 175 ± 15 К, что подтверждает наличие единственного релаксационного перехода, связанного с замораживанием подвижности группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Для ПТМСП, по-видимому, дырка формируется не подвижностью мелкомасштабных групп, а структурными эффектами, т.е. рыхлой упаковкой основных цепей, что обусловлено наличием в цепи двойных связей $\text{C}=\text{C}$, вокруг которых не происходит вращение.

Таблица 4. Температуры замораживания конформационных переходов в системах полимер/зонд

Зонд	$V_p^\#, \text{ \AA}^3$	$T_f, \text{ К}$			
		ПММА $FFV = 0.15$	ПВА $FFV = 0.18$	ПВТМС $FFV = 0.21$	ПТМСП $FFV = 0.31$
ТБЭ	56.6	240 ± 10	220 ± 20	< 80	< 80
ДПБФЭ	108.2	325 ± 20	250 ± 25	175 ± 15	165 ± 20

В последнее время полиэфиримиды интенсивно изучаются для использования их в качестве мембранных материалов для газоразделения. Эти полимеры имеют высокую термическую стабильность в сочетании с хорошей химической стабильностью. Сравнение полученных результатов по температурам замораживания для трех полиэфиримидов позволило оценить характер молекулярной подвижности в этих полимерах, основанное на возможности конформационных поворотов бензольных колец и фталимидных фрагментов в основной цепи макромолекул. Эта подвижность обеспечивает диффузию и транспорт малых молекул газов и паров в газоразделительных мембранах.

Диффузия и проницаемость полимеров по отношению к различным газам и парам имеет большое практическое значение при получении полимерных материалов, и особенно при использовании этих материалов в качестве защитных покрытий и слоев. Проницаемость полимера, коэффициент диффузии и растворимости являются транспортными параметрами полимерных материалов. Поскольку наиболее распространенным подходом для оценки транспортных параметров полимеров является поиск корреляционных зависимостей со свойствами полимеров и газов, была рассмотрена возможность установления связи между эффективными объемами подвижных

микрополостей и параметрами, характеризующими диффузию газов и паров в полимерах.

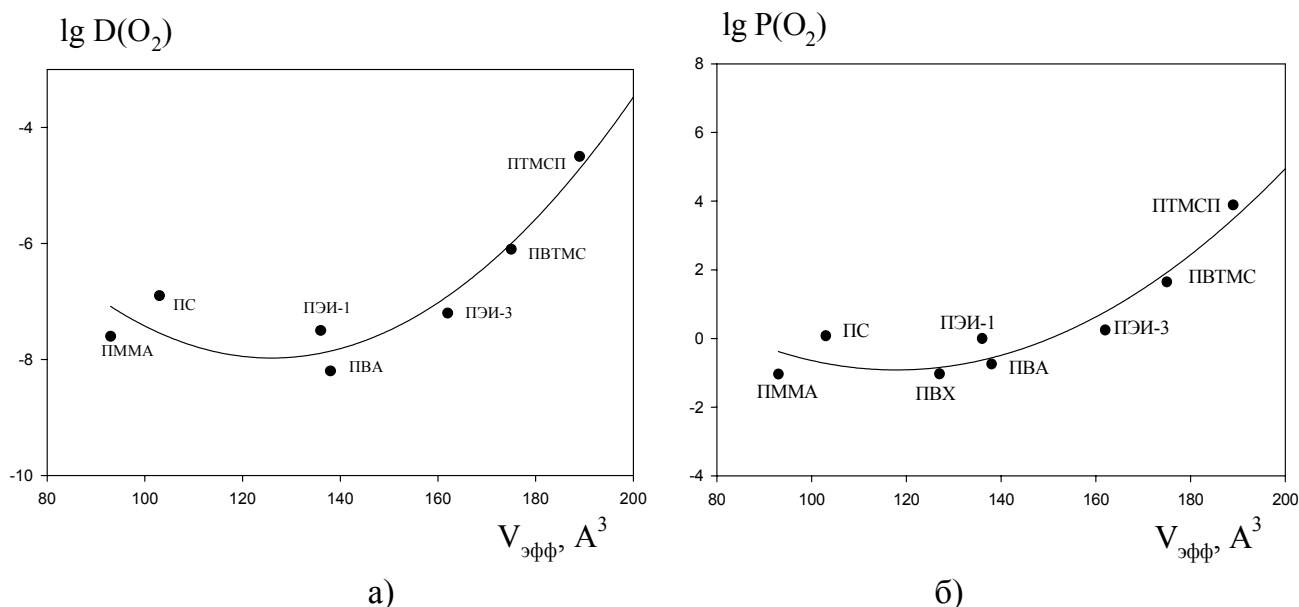


Рис. 4. Связь коэффициента диффузии (а) и проницаемости (б) по кислороду по данным разных авторов с эффективным размером подвижных элементов свободного объема

На рис. 4 приведены полученные нами корреляции между значениями $V_{эфф}$ эффективных объемов подвижных микрополостей в ряде исследованных стеклообразных полимеров для комнатной температуры и коэффициентами диффузии D и проницаемости по кислороду по экспериментальным данным, полученным разными авторами.

Таблица 5. Характеристики эффективных элементов свободного объема в полимерах и коэффициенты диффузии водорода, кислорода и двуокиси серы при 300 К

Полимер	T_g , К	$V_{эфф}$, \AA^3	$\lg D(\text{H}_2)$	$\lg D(\text{O}_2)$	$\lg D(\text{SO}_2)$
ПВБ	322	115	-6.21	-7.32	-8.80
ПВХ	343	127	-6.01	-6.61	-8.36
ПС	373	103	-5.80	-6.35	-7.91
ПММА	380	93	-5.75	-6.85	-7.80
ПВТМС	423	175	-5.39	-5.70	-7.02
ПЭИ-1	478	136	-4.82	-5.46	-5.79
ПЭИ-5	493	221	-4.01	-5.03	-5.56
ПЭИ-3	548	162	-5.32	-4.15	-4.34
ПТМСП	553	189	-4.10	-5.43	-4.22

В работе [Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976] дана методика расчета коэффициентов диффузии газов через полимеры, основанная на обширном экспериментальном материале и использующая параметры газов и полимеров (квадрат диаметра молекулы газа, энергия активации диффузии, температура стеклования полимера). Пользуясь этой методикой, мы сопоставили объемы подвижных микрополостей и коэффициенты диффузии по водороду, кислороду и двуокиси серы (таблица 5). Как видно, также наблюдается корреляция между этими параметрами (рис. 5).

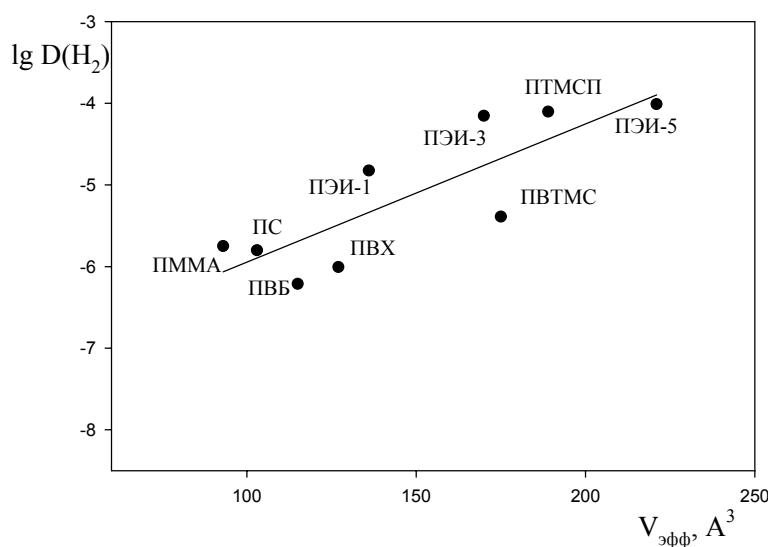


Рис. 5. Связь коэффициента диффузии водорода по данным работы [Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976] с эффективным размером подвижных элементов свободного объема

В четвертой главе в дополнение к экспериментальным данным, полученным методом конформационных зондов, приводятся результаты анализа Фурье-ИК-спектров полиэфиримидов для определения локальной подвижности боковых групп CF_3 и CH_3 макромолекул, описываются методы обработки спектров на основе производной спектрометрии, вейвлет-производной спектрометрии, нейронных сетей, использованные для анализа локальной подвижности полиэфиримидов. Методы являются новыми и позволяют решать целый круг прикладных задач обработки результата спектроскопического эксперимента.

На рис. 6 представлен фрагмент ИК-спектра полиэфиримида ПЭИ-1 в области $1100\text{--}1350\text{ см}^{-1}$. Спектры полиэфиримидов имеют сложные контуры полос поглощения, что типично для полимеров. Методами производной спектрометрии и вейвлет-производной спектрометрии было показано, что исследуемый сложный контур полимера ПЭИ-1 в интервале $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$

состоит из семи компонентов. Расчет вейвлет-производных проводился при помощи вейвлета Гаусса 2-го порядка.

Для определения формы контуров составляющих использовалось распределение Цаллиса, описываемое уравнением:

$$y = A \left[1 + \frac{q-1}{3-q} \frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2} \right]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (5)$$

где A – интенсивность в максимуме поглощения полосы, q – параметр Цаллиса, x_0 – положение максимума полосы, σ – полуширина контура. При значении $q = 1$ соотношение (5) приводит к распределению Гаусса, а при $q = 2$ – к распределению Лоренца. Когда же значение q находится в диапазоне $1 < q < 2$, то распределение Цаллиса описывает контур, в который включены в той или иной мере оба физических механизма, приводящих к образованию профиля спектральной линии.

Для аппроксимации спектрального профиля в диапазоне 1100-1350 см^{-1} была использована нейросеть, работающая по алгоритму обратного распространения ошибки. Входными параметрами для нейросети были полуширина и амплитуда спектральной линии. Поскольку исходный контур является составным и наблюдается значительное перекрытие его компонент, то необходимо ввести априорную информацию о типе спектральной полосы. Поэтому сначала методом непрерывного вейвлет-анализа исследовалась форма близлежащего одиночного контура 1176 см^{-1} . Профиль полосы достаточно точно описывается контуром Гаусса. Положение максимума при изменении температуры практически не меняется. Полуширина полосы изменяется от 6.06 (240 K) до 6.18 см^{-1} (100 K), а интегральная интенсивность не изменяется. Исходя из этого, мы приняли форму контуров составляющих в области 1200-1350 см^{-1} гауссовой и осуществили аппроксимацию сложного профиля полос поглощения с помощью нейронной сети. На рис. 6а представлен результат аппроксимации исходного контура и показаны полосы, образующие наблюдаемый контур поглощения. На рис. 6б приведена также вторая производная наблюдаемого контура. Вид второй производной хорошо согласуется с числом аналитических компонент.

Для выявления характера вращения группы CF_3 вокруг ее локальной оси симметрии C_{3v} была проанализирована температурная зависимость полуширины полосы 1259 см^{-1} (рис. 7). В этой области температур не обнаружено изменений характера температурной зависимости полуширины, что может свидетельствовать о том, что замораживание локальной подвижности CF_3 -групп в исследуемом температурном диапазоне не происходит.

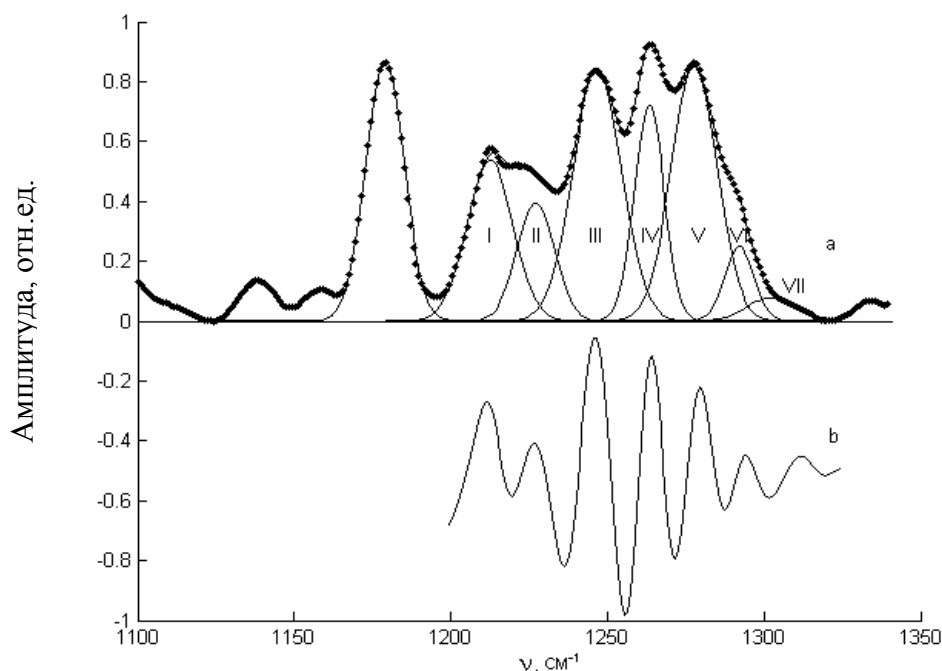


Рис. 6. Спектр ПЭИ-1: а – исходный контур и его аппроксимация методом нейронной сети (I – VII – номера составляющих контуров), б – вторая производная, полученная методом вейвлет-анализа

Полагая колебание 1259 см^{-1} асимметричным (локальная симметрия) и пользуясь следующим уравнением для полуширины σ ,

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{kT}{\pi h c} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right), \quad (6)$$

мы оценили энтальпию и энтропию активации вращения CF_3 -группы. В этом уравнении σ_0 - остаточная полуширина, а ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger - энтальпия и энтропия активации вращения группы CF_3 . Мы получили для активационных параметров следующие средние значения: $\Delta H^\ddagger \approx 2.5\text{ кДж моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger \approx -50\text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$.

Далее была рассмотрена возможность внутреннего вращения метильных групп в фрагментах $-\text{C}_6(\text{CH}_3)_4-$ и в $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ полиэфиримида ПЭИ-3. Было исследовано температурное поведение интенсивностей и полуширин полос 1420 и 1445 см^{-1} , относящихся к CH_3 -группам, присоединенным как к бензольному кольцу, так и к основной цепи соответственно. Полученные результаты позволяют заключить, что характер подвижности групп CH_3 , присоединенных к бензольному кольцу и к основной цепи, одинаков. Таким образом, наблюдаемые методом зондов процессы замораживания подвижности фрагментов полимерных цепей ПЭИ-1, ПЭИ-3 и ПЭИ-5 в исследуемой области температур не связаны с характером подвижности CH_3 -групп. Проведенный

анализ подвижности групп CH_3 и CF_3 может быть использован при обсуждении механизма диффузии малых молекул в полиэфиримидах.

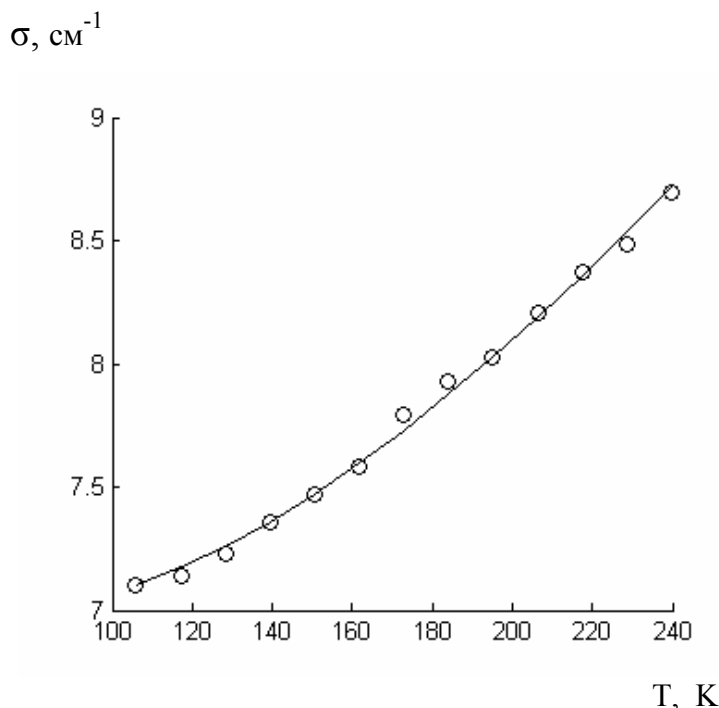


Рис. 7. Изменение полуширины полосы поглощения 1259 cm^{-1} с температурой для ПЭИ-1 (сплошная линия соответствует уравнению (5))

В пятой главе приводятся результаты ИК-спектроскопического исследования термодинамики конформационных равновесий и межмолекулярных взаимодействий. Термодинамические параметры конформационного равновесия играют большую роль при изучении свойств жидкостей и растворов. В частности, сравнение вычисленных и экспериментальных характеристик конформационных равновесий является своеобразным тестом применимости той или иной модели межмолекулярных взаимодействий.

Одна из основных проблем, связанных с изучением жидких систем, состоит в том, что имеющиеся на сегодняшний день методики не позволяют одновременно отразить все черты строения жидкостей, т.е. полно охарактеризовать окружение любой молекулы, описав динамику его изменения со временем, дать мгновенную структуру в целом, представить усредненную пространственно-временную картину. Применение компьютерного моделирования в принципе позволяет решать указанные проблемы, однако, во-первых, интерпретация результатов расчета и даже описание «мгновенных снимков», выполненных с помощью компьютера, остается нетривиальной задачей, а во-вторых, отсутствуют универсальные и однозначные критерии выбора параметров моделирования.

Исследование характерных изменений ИК-спектров поглощения служит основой для изучения процессов релаксаций в жидкостях и природы межмолекулярных взаимодействий. Среда может влиять на положение и интенсивность полос поглощения, а также на их ширину и форму. Согласно существующим представлениям, основными факторами, определяющими ширину полос колебательных спектров, являются броуновское вращательное движение молекул и их фрагментов, а также флуктуации межмолекулярного поля.

В работе представлены результаты ИК-спектроскопического изучения влияния межмолекулярных взаимодействий на конформационные равновесия молекул ТБЭ, БФЭ, ДХЦГ, МДХФ и ДПБФЭ в жидких низкомолекулярных средах и стеклообразных полимерных матрицах. По ИК-спектрам были определены термодинамические параметры конформационного равновесия в различных средах и показано, что доминирующий вклад в разность свободных энергий, энтальпий и энтропий конформаций вносят электростатические взаимодействия, что подтверждается корреляцией этих параметров с функцией Онзагера, характеризующей полярность среды. Это согласуется с моделью реактивного поля. Корреляции электростатических взаимодействий с функцией Онзагера имеются лишь в жидких низкомолекулярных средах. В полимерных матрицах корреляции имеют место не для всех, а лишь для части систем. По-видимому, это связано с тем, что полимерная среда жесткая и диполи, окружающие молекулы (зонды), не могут принять оптимальную ориентацию относительно диполей молекул зондов.

В жидких низкомолекулярных средах между изменениями разностей энтропий и энтальпий конформаций наблюдается корреляция, свидетельствующая о наличии установленного нами компенсационного эффекта в термодинамике конформационных равновесий, проявляющегося в том, что разности энтропий и энтальпий конформаций при смене сред изменяются в одном направлении. С помощью компенсационной зависимости можно предсказывать знак изменения разности энтропий конформаций и оценивать порядок величины этого изменения.

ИК-спектроскопическое изучение внутреннего вращения нитрозамещенных 1,2-дифенилэтана представляет интерес с точки зрения влияния различных вкладов межмолекулярных взаимодействий на конформационное равновесие молекул, имеющих большие подвижные группы, отличающиеся дипольными моментами. Было проведено изучение ИК-спектров и молекулярной динамики нитрозамещенных 1,2-дифенилэтана, имеющих в каждом фенильном кольце одну (пара-) и две (пара-, мета-) нитрогруппы. Эти соединения могут быть использованы в качестве конформационно-неоднородных зондов при исследовании транспортных свойств полимеров.

Влияние среды на конформационное равновесие может быть интерпретировано как сумма взаимного притяжения и отталкивания молекул при взаимодействии среды и растворенного вещества. Полученные значения разности энтальпий ДФЭ обусловлены, главным образом, вкладом отталкивания, приводящего к образованию полости, поскольку у ДФЭ с практически равной нулю разностью дипольных моментов конформаций вклад электростатического отсутствует. Это обстоятельство было использовано для выделения вкладов энергии образования полости и энергии электростатического взаимодействия при конформационном равновесии 1,2-дипаранитрофенилэтана (ДПНФЭ), имеющего одну нитрогруппу в каждом фенильном кольце. Сравнивая между собой термодинамические параметры для ДФЭ и для ДПНФЭ, мы количественно оценили вклад диполь-дипольного взаимодействия ДПНФЭ в ацетонитриле.

В таблице 6 приведены экспериментальные значения термодинамических параметров конформационных равновесий ДФЭ, ДПНФЭ, а также 1,2-ди-(3,4-динитрофенил)этан (ДДНФЭ), имеющего две нитрогруппы в каждом фенильном кольце. Следует отметить, что величины ΔH_0 и ΔS_0 для ДПНФЭ в ацетоне и ацетонитриле аномально большие. Такие аномально большие разности энтальпий и энтропий конформаций связаны с существенным различием в межмолекулярных взаимодействиях с молекулами среды *транс* и *гош* конформаций, имеющих сильно различающиеся дипольные моменты: $\mu_t = 0$ и $\mu_g = 7$ D.

Таблица 6. Экспериментальные термодинамические параметры конформационных равновесий

Среда	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$	ΔH_0 , кДж·моль ⁻¹			$\Delta S_0 + const$, Дж·моль ⁻¹ K ⁻¹		
		ДФЭ	ДПНФЭ	ДДНФЭ	ДФЭ	ДПНФЭ	ДДНФЭ
Хлороформ	0.356	5.6±0.2	2.1±0.5	2.1±0.2	26	10	13
Хлор. бутил	0.405	5.1±0.1	5.4±0.6	3.4±0.4	25	26	20
Ацетон	0.465	-	18.9±3.0	6.8±0.3	-	80	34
Ацетонитрил	0.480	5.7±1.3	22.6±2.6	9.5±2.0	30	95	44

Компенсационная зависимость для ДФЭ и его некоторых замещенных представлена на рис. 8. Она показывает, что разности энтальпий и энтропий конформеров ряда близких по строению молекул в одной и той же среде изменяются в одном направлении.

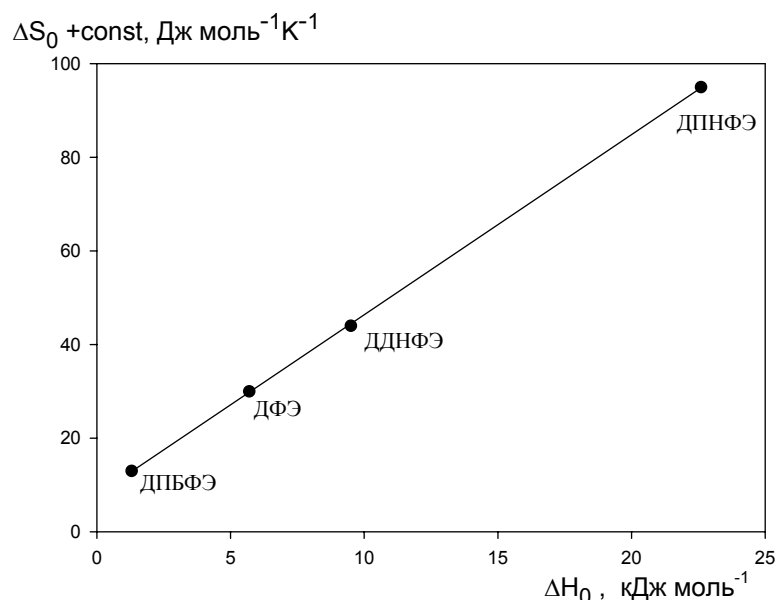


Рис. 8. Компенсационная зависимость для ДФЭ и его замещенных в ацетонитриле

Изучение подвижности метильных групп с помощью метода конформационных зондов представляется затруднительным, так как при повороте этих групп возникают идентичные, не различимые по ИК-спектрам конформации. Однако контуры некоторых ИК-полос поглощения метильной группы несут информацию о динамике ее вращения. Если в молекуле имеется внутреннее вращение, то возникает дополнительное уширение ИК-полос поглощения ряда колебаний, относящихся к вращающемуся фрагменту. Определяя это дополнительное уширение полос, можно судить о вкладе внутреннего вращения, который тем больше, чем меньше барьер вращения. Вращение метильных групп относительно остова молекулы приводит к уширению полос перпендикулярных колебаний, т.е. колебаний, при которых дипольный момент перехода перпендикулярен оси симметрии группы CH_3 (колебание типа симметрии E в приближении локальной симметрии C_{3v} группы CH_3). Зависимость полуширины δ от T полос поглощения, соответствующих перпендикулярным колебаниям, может быть описана выражением (6).

Удобными для изучения соединениями с симметричными волчками являются ацетонитрил и толуол. Толуол представляется не вступающим в специфические взаимодействия, что предполагает возможность в чистом виде выделить вклад универсальных взаимодействий в барьер внутреннего вращения. Были определены интегральные интенсивности полос поглощения валентных колебаний CD_3 -группы толуола- d_3 , растворенного в четыреххлористом углероде, ацетоне, дибутилфталате, а также чистого толуола- d_3 . При смене среды интегральный коэффициент поглощения практически не меняется, что позволяет сделать вывод об отсутствии специфических взаимодействий толуола. Для определения барьера внутреннего вращения исследовались температурные зависимости полуширины полос

поглощения асимметричных C-D колебаний толуола в различных средах. Значения параметров уравнения (6) для толуола- d_3 в различных средах приведены в таблице 7.

Таблица 7. Параметры ориентационной релаксации метильной группы толуола- d_3 в различных средах

Среда	ε	T , К	$\frac{\Delta H^\ddagger}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{Дж/мольК}}$
Пентан	1.8	138-293	≈ 0	-9.2 ± 0.4
Толуол	2.4	163-293	≈ 0	-12.2 ± 0.8
Дибутилфталат	8.5	80-293	1.3 ± 0.8	-10.9 ± 2.1
Ацетон	21.5	183-296	3.0 ± 1.3	-3.4 ± 3.4
Полибутадиен	2.2	80-290	0.4 ± 0.4	-11.3 ± 0.8
Полипропилен	2.15	77-213	2.4 ± 0.6	-4.6 ± 2.5
Полиметилметакрилат	3.15	77-295	2.4 ± 0.3	-9.6 ± 1.3

Что касается влияния релаксационных переходов в полимерах на зависимость $\delta = f(T)$, то следует заметить, что в исследуемых температурных интервалах не наблюдалось никаких изменений вида кривых, характерных для замораживания подвижности метильных групп. В то же время, например, в ПММА имеется релаксационный переход при 190 К, обусловленный замораживанием большей по объему группы OCH_3 . Следовательно, замораживание подвижности малой по объему метильной группы происходит при более низкой температуре.

Методом ИК-спектроскопии изучена способность метильной группы ацетонитрила к образованию слабых комплексов с водородной связью. На рис. 9 приведены фрагменты ИК-спектров ацетонитрила в области валентных и деформационных C-H колебаний. В приближении локальной симметрии C_{3v} имеются колебания типа A_1 (симметричные) и E (антисимметричные) метильных групп. Наблюдаемые изменения в спектрах свидетельствуют о возникновении комплексов с водородной связью с участием метильных групп ацетонитрила. В таблице 8 приведены энтальпии специфического взаимодействия в сравнении с данными калориметрического метода.

Информацию о барьере вращения метильных групп ацетонитрила и о вкладе межмолекулярных взаимодействий в этот барьер мы получили из температурных исследований ширины δ полосы поглощения 3004 см^{-1} типа E ацетонитрила в разных средах. Из сравнения результатов по ацетонитрилу и толуолу следует, что различие в барьерах обусловлено способностью ацетонитрила к специфическим взаимодействиям типа водородной связи с

участием метильных групп, в то время как толуол этой способности не обнаруживает, что дает возможность разделять вклады специфических и универсальных межмолекулярных взаимодействий.

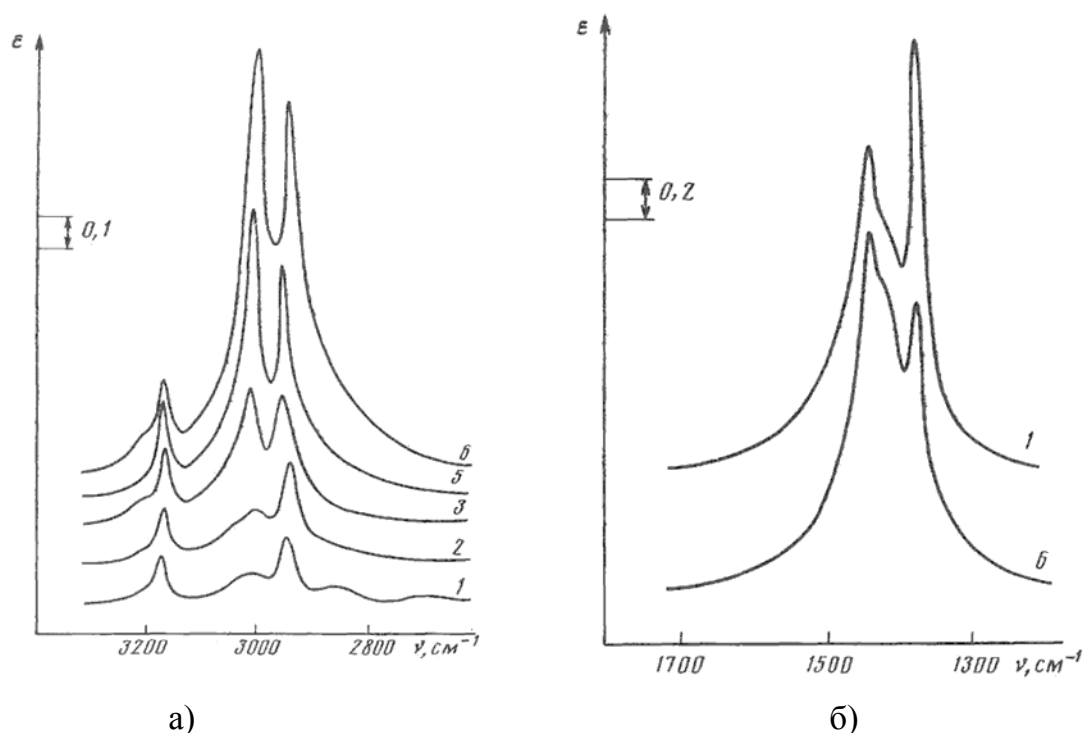


Рис. 9. Фрагменты спектров ацетонитрила в различных средах: 1 – CCl_4 , 2 – C_6D_6 , 3 – CD_3CN , 4 – $(\text{CD}_3)\text{CO}$, 5 – $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ в области CH_3 валентных (а) и деформационных (б) колебаний. По оси ординат отложен коэффициент экстинкции в л/моль см.

Таблица 8. Спектроскопические и термодинамические параметры ацетонитрила в различных средах

Среда	Тип колебаний	ν , cm^{-1}	α , 10^4 см/ммоль	$-\Delta H_{63}(\text{см.})$, кДж/моль	
				ИК-спектроскопия	Калориметрия
Четыреххлор. углерод	E A_1	3004 2941	0.04	0	0
Бензол- d_6	E A_1	2995 2937	0.09	1.3	3.3
Ацетонитрил- d_3	E A_1	3003 2945	0.18	2.5	1.7
Ацетон- d_6	E A_1	3000 2943	0.28	3.8	2.9
Диметилсульфоксид- d_6	E A_1	2983 2932	0.54	6.3	4.2

Основные результаты и выводы

1. Предложен и апробирован ИК-Фурье-спектроскопический метод изучения локальной динамики и наноструктуры свободного объема в стеклообразных полимерах – метод конформационно-неоднородных зондов. Проведены систематические экспериментальные исследования ИК-Фурье-спектров ряда различных зондов в широком круге стеклообразных полимерных матриц.
2. Обнаружено, что при понижении температуры полимера от температуры стеклования T_g имеет место внутреннее вращение молекул зонда в полимере и наблюдается температурная зависимость константы конформационного равновесия. При достижении температуры T_f внутреннее вращение зонда прекращается и происходит замораживание конформационных переходов зонда. Исследования конформационной динамики зондов в низкомолекулярных стеклюющихся жидкостях показали, что конформационные превращения замораживаются при температуре стеклования.
3. В высокомолекулярных средах замораживание конформационных превращений зондов обусловлено процессами, происходящими в стеклообразном полимере, которые связаны с локальной подвижностью полимерных цепей и обуславливают вторичные релаксационные переходы. При температурах T_f замораживается конформационная подвижность таких фрагментов макромолекул, которые близки по своим размерам к вращающимся фрагментам молекул зондов.
4. ИК-спектроскопический метод конформационных зондов открывает новые возможности определения природы релаксационных переходов в стеклообразных полимерах. Результаты метода существенно расширяют представления о внутреннем вращении фрагментов макромолекул.
5. Полученные корреляционные зависимости, связывающие объемы активации молекул зондов с температурой, позволили предложить методику оценки эффективных наноразмеров подвижных элементов свободного объема в стеклообразных полимерах по температуре замораживания конформационного равновесия зонда.
6. Установлено, что замораживание конформационной подвижности зондов обусловлено наличием подвижных дырок (подвижных элементов свободного объема) и пульсацией размеров неподвижных дырок. При температуре T_f подвижные дырки определенных наноразмеров превращаются в неподвижные.
7. Установлена корреляционная связь между эффективными объемами подвижных нанополостей в стеклообразных полимерах и коэффициентами диффузии и проницаемости некоторых газов в них.
8. По контурам ИК-Фурье-полос поглощения изучена ориентационная динамика малых по объему CH_3 - и CF_3 -групп новых полиэфиримидов,

предназначенных для применения в газоразделительных мембранах. Используются новые методы математической обработки результатов спектроскопического эксперимента, такие, как вейвлет-производная спектрометрия и нейронные сети. Обнаружена локальная ориентационная подвижность групп CH_3 и CF_3 в интервале температур от 300 до 80 К. Оценены барьеры ориентационной диффузии этих групп.

9. Показана возможность использования метода конформационных зондов для исследования межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах путем определения термодинамических параметров конформационных равновесий зондов в низкомолекулярных и высокомолекулярных средах различной полярности.

10. Установлено, что параметры конформационных равновесий зонда в 60 системах «среда+зонд» описываются теорией реактивного поля, по которой определяющим видом ван-дер-ваальсового межмолекулярного взаимодействия является диполь-дипольное. Выделен вклад кавитационных межмолекулярных взаимодействий в термодинамические параметры равновесий соединений, имеющих практически равные и заметно различающиеся дипольные моменты конформеров. В исследованных системах обнаружен компенсационный эффект в термодинамике конформационных равновесий как при смене сред, так и при смене сходных по строению молекул в одной среде.

11. Проведен анализ экспериментальных контуров ИК-полос поглощения валентных С-Н-колебаний молекул ряда жидкостей и выявлен вклад низкочастотного поглощения в формирование этих контуров.

Основные публикации по теме диссертации

1. Камалова Д.И. Влияние природы растворителя и полимерной матрицы на термодинамические параметры транс-гош конформационного равновесия / Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, А.А. Столов, А.И. Фишман // Журн. физ. химии. - 1990. – Т.64, №4. – С.893-898.
2. Згадзай О.Э. Изучение конформационной подвижности метоксидихлорфосфиноксида методом инфракрасной спектроскопии / О.Э. Згадзай, Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, А.А. Столов, А.И. Фишман // Журн. физ. химии. – 1990. – Т.64, №4. – С.1029-1033.
3. Столов А.А. Водородные связи с участием метильных групп ацетонитрила и нитрометана. Изучение методами калориметрии и ИК-спектроскопии / А.А. Столов, М.Д. Борисов, Б.Н. Соломонов, Д.И. Камалова, С.В. Изосимова, И.С. Поминов // Журн. физ. химии. - 1992. - Т.66, №3. - С.620-625.
4. Stolov A.A. Orientational diffusion of the toluene- d_3 methyl group in solutions and polymers matrices / A.A. Stolov, F.T. Khafizov, D.I. Kamalova, A.I.

- Morozov, A.B. Remizov // Spectrochim. Acta. – 1993. - Vol.49A, N11. - P.1651-1657.
5. Столов А.А. Термодинамические параметры конформационных равновесий транс-1,2-дихлорциклогексана и 1,2-бромфторэтана в растворах и полимерных матрицах / А.А. Столов, Д.И. Камалова, С.А. Смирнов, Д.Г. Гладиков, А.Б. Ремизов // Журн. физ. химии. - 1993. - Т.67, №12. - С.2388-2392.
 6. Stolov A.A. Hydrogen bonds formed by methyl groups of acetonitrile: infrared and calorimetric study / A.A. Stolov, D.I. Kamalova, M.D. Borisover, B.N. Solomonov // Spectrochim. Acta. – 1994. - V.50A, N1. - P.145-150.
 7. Stolov A.A. Small conformationally-mobile molecules as probes for molecular mobility in glassy polymers / A.A. Stolov, D.I. Kamalova, A.B. Remizov, O.E. Zgadzai // Polymer. - 1994. – Vol.35, N12. – P.2591-2595.
 8. Ремизов А.Б. Конформационные зонды как метод изучения локальной подвижности в стеклообразных полимерах / А.Б. Ремизов, А.А. Столов, Д.И. Камалова, О.Э. Згадзай // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. – Йошкар-Ола, Казань, Москва, 1996. – Ч.1. – С.106-109.
 9. . Stolov A.A. Poly(methyl methacrylate)/1,2-dichloroethane system: freezing of conformational mobility in the low-molecular component / A.A. Stolov, D.I. Kamalova, A.B. Remizov, O.E. Zgadzai // Polymer. - 1996. - Vol.37, N14. - P.3049-3053.
 10. Stolov A.A. Internal rotation in 1,2-di-(p-bromophenyl)ethane: infrared spectra and normal coordinate calculations / A.A. Stolov, S.A. Katsyuba, D.I. Kamalova, A.B. Remizov // Spectrochim. Acta. - 1997. - Vol.53A, N4. - P.553-564.
 11. Столов А.А. Водородные связи с участием С-Н групп 1,1,2,2 – тетрабромэтана и их влияние на конформационное равновесие / А.А. Столов, Е.А. Винокурова, Д.И. Камалова, Т.С. Козырева, С.А. Петрова, А.Б. Ремизов // Журн. структ. химии. – 1998. - Т.39, №3. - С.478-483.
 12. Stolov A.A. Conformational mobility of 1,2 –di-(p-bromophenyl) ethane dispersed in polymer matrices: correlations with relaxation transition phenomena and free volume distribution in glassy polymers / A.A. Stolov, D.I. Kamalova, A.B. Remizov // Polymer. - 1998. - Vol.39, N23. - P.5711-5716.
 13. Камалова Д.И. Термодинамические параметры конформационного равновесия 1,1,2,2–тетрабромэтана в различных средах. Изучение методом ИК-спектроскопии / Д.И. Камалова Д.И., С.А. Петрова, Е.А. Винокурова, А.А. Столов, А.Б. Ремизов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. - Казань, 1998. - С.91-96.
 14. Ремизов А.Б. Локальная подвижность, релаксационные переходы и распределение свободного объема в стеклообразных полимерах по

- данным ИК спектроскопического метода конформационных зондов / А.Б. Ремизов, Д.И. Камалова, С.А. Петрова // Журн. РХО им. Д.И.Менделеева. - 1999.- Т.XLIII, №3-4. - С.150-151.
15. Ремизов А.Б. Контуры полос валентных С-Н колебаний в ИК спектрах молекул в конденсированной фазе / А.Б. Ремизов, Д.И. Камалова, А.А. Столов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. - Казань, КГУ, 1999. - С.75-82.
 16. Remizov A.B. Infrared absorption in the carbon hydrogen stretching region for molecules in condensed phase / A.B. Remizov, A.A. Stolov, D.I. Kamalova // Proc. SPIE. - 2000. - Vol.4061. - P.158-167.
 17. Kharintsev S.S. Resolution enhancement of composite spectra with fractal noise in derivative spectroscopy / S.S. Kharintsev, D.I. Kamalova, M.Kh. Salakhov // Appl. Spectrosc. - 2000. - Vol.54, N 5. - P.164-176.
 18. Ремизов А.Б. Вклад низкочастотного поглощения в формирование контуров полос поглощения валентных колебаний С-Н / А.Б. Ремизов, Д.И. Камалова, А.А. Столов // Известия РАН, сер. физич. - 2000. - Т.64, №10. - С.1995-2002.
 19. Ремизов А.Б. ИК-спектроскопическое исследование ориентационной диффузии и свободного вращения метильных групп в жидкостях и кристаллах CH_3X ($\text{X}=\text{F}$, Bi , I) / А.Б. Ремизов, А.А. Столов, Д.И. Камалова // Известия РАН, сер. физич. - 2000. - Т.64, №10. - С.2086-2090.
 20. Камалова Д.И. Релаксационные переходы и свободный объем в стеклообразных полимерах по данным метода конформационных зондов / Д.И. Камалова, А.А. Столов, С.А. Петрова, А.Б. Ремизов // Журн. физ. химии. - 2000. - Т.74, №11. - С.1998-2002.
 21. Петрова С.А. ИК-спектроскопия конформационных зондов в стеклообразных полимерах с большим свободным объемом / С.А. Петрова, Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. – Казань: КГУ, 2000. - С.131-136.
 22. Kamalova D.I. Vibrational spectra and molecular dynamics of 1,2-di-(p- XC_6H_4)ethanes ($\text{X}=\text{Br}$, NO_2) / D.I. Kamalova, S.A. Petrova, A.B. Remizov, R.A. Skochilov // Proc. SPIE. - 2001. - Vol.4605. - P.49-55.
 23. Камалова Д.И. Динамика конформаций с большим различием дипольных моментов: исследование методом ИК-спектроскопии / Д.И. Камалова, С.А. Петрова, А.Б. Ремизов, Р.А. Скочилов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. – Казань: КГУ, 2001. - С.115-122.
 24. Камалова Д.И. ИК-спектроскопия конформационных зондов: распределение свободного объема и локальная подвижность в полимерах / Д.И. Камалова, С.А. Петрова, А.Б. Ремизов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. - Казань, КГУ, 2002. - С.119-125.

25. Севастьянов А.А. Анализ молекулярных спектров с помощью нейронных сетей / А.А. Севастьянов, С.С. Харинцев, Д.И. Камалова, М.Х. Салахов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. - Казань, КГУ, 2002. - С.139-144.
26. Kamalova D.I. Internal rotation in 1,2-di-(p- XC_6H_4)ethanes ($\text{X}=\text{H}$, Br, NO_2): infrared spectra and compensation effect / D.I. Kamalova, S.A. Petrova, A.B. Remizov // Spectrochim. Acta. - 2003. - Vol.59A, № 13. - P.3053-3062.
27. Камалова Д.И. Свободный объем высокопроницаемых стеклообразных полимеров: метод конформационных зондов / Д.И. Камалова, С.А. Петрова, А.Б. Ремизов, Р.А. Скочилов // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. - Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2003. – Вып. 1, Т.1. - С.66-70.
28. Kamalova D.I. Vibrational spectra and internal rotation of 1,2-diphenylethane / D.I. Kamalova, S.A. Petrova, A.B. Remizov // Proc. SPIE. - 2003. - Vol.5402. - P.388-395.
29. Kamalova D.I. Conformational probes in glassy polymers: free volume and relaxation transitions (FT-IR spectroscopy) / D.I. Kamalova, S.A. Petrova, A.B. Remizov // Proc. SPIE. - 2004. - Vol.5507. - P.327-332.
30. Камалова Д.И. Оценка элементов свободного объема в полиимидах по данным ИК-спектроскопии / Д.И. Камалова, С.А. Петрова, А.Б. Ремизов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. - Казань: Изд-во КГУ, 2003. - С.222-226.
31. Севастьянов А.А. Разделение сложных спектров с помощью вейвлет-производной спектроскопии / А.А. Севастьянов, С.С. Харинцев, М.Х. Салахов М.Х., Д.И. Камалова // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. - Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2003. – Вып. 1, т.1. - С.277-282.
32. Камалова Д.И. Влияние межмолекулярных взаимодействий на внутреннюю динамику пара-замещенных 1,2-дифенилэтанов / Д.И. Камалова, С.А. Петрова, А.Б. Ремизов, Р.А. Скочилов, Д.В. Чачков // Журн. физ. химии. - 2004. - Т.72, №2. - С.306-312.
33. Kharintsev S.S. Continuous wavelet transform for improving resolution of overlapped bands / S.S. Kharintsev, D.I. Kamalova, A.A. Sevastianov, M.Kh. Salakhov // Proc. SPIE. - 2004. - Vol.5402. – P.370-378.
34. Remizov. A.B. FT-IR study of self-association of some hydropoxides / A.B. Remizov, D.I. Kamalova, R.A. Skochilov, N.N. Batyrshin, Kh.E. Kharlampidi // J. Mol. Structure. - 2004. - Vol.700. - P.73-79.
35. Kharintsev S.S. Resolution enhancement of composite spectra using wavelet-based derivative spectrometry / S.S. Kharintsev, D.I. Kamalova, M.Kh. Salakhov, A.A. Sevastianov // Spectrochim. Acta. - 2005. - Vol.61A. - P.149-156.

36. Камалова Д.И. ИК-Фурье спектры и внутреннее вращение нитрозамещенных 1,2-дифенилэтано / Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, Д.В. Чачков // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. - Казань: Изд-во КГУ, 2004. - С.403-410.
37. Remizov A.B. FT-IR investigation of conformational dynamics of molecules in condensed media / A.B. Remizov, D.I. Kamalova, A.I. Fishman, A.A. Stolov // Asian Chem. Letters. – 2004. – N8. – P.157-167.
38. Камалова Д.И. Изучение свободного объема стеклообразных полиимидов методом конформационных зондов / Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, А.Ю. Алентьев, Ю.П. Ямпольский // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. – Казань: КГУ, 2004. – С.162-165.
39. Ремизов А.Б. Конформационные превращения молекул в микрокаплях в KBr матрице / А.Б. Ремизов, Р.А. Скочилов, Д.И. Камалова // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. – Казань: КГУ, 2004. – С.477-480.
40. Салахов М.Х. Спектроскопическое исследование структуры и динамики молекулярных систем и математическая обработка эксперимента/ М.Х. Салахов, С.С. Харинцев, Д.И. Камалова // Сборник статей ученых Казанского университета (на русском и французском языках). - Казань: КГУ, 2005. - С.6-11 (русский язык), с.12-17 (французский язык).
41. Камалова Д.И. Внутри- и межмолекулярные водородные связи с участием π -электронов бензольного кольца / Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, Р.А. Скочилов, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. - Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2005. - Вып. XII, ч.1. - С.317-320.
42. Камалова Д.И. Распределение свободного и локальная динамика стеклообразных полиимидов / Д.И. Камалова, И.М. Колядко, А.Б. Ремизов, Р.А. Скочилов // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. - Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2005. - Вып. XII, ч.1. - С.321-324.
43. Галимуллин Д.З. Изучение конформационных особенностей полиэфиримидов по ИК-Фурье спектрам/ Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, М.Х. Салахов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник статей. - Казань: Изд-во КГУ, 2005. - С.93-98.
44. Remizov A.B. Determination of the free volume and mobility of polymer chains in high-permeable glassy polymers by the conformational probe method / A.B. Remizov, D.I. Kamalova, A.A. Stolov // Russian J. Phys. Chem. – 2005. – Vol.79, Suppl.1. – P.S76-S80.
45. Камалова Д.И. ИК-Фурье-спектроскопические исследования внутреннего вращения нитрозамещенных 1,2-дифенилэтана / Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов, Д.В. Чачков // Известия РАН, сер. физич. – 2006. – Т.70, №4. –

C.529-531.

46. Kamalova D.I. FTIR spectroscopic investigations of internal rotation of nitrosubstituted 1,2-diphenylethanes / D.I. Kamalova, A.B. Remizov, D.V. Chachkov // Proc. SPIE. – 2006. – Vol. 6181. - P.61811A-1-61811A-8.
47. Салахов М.Х. Спектроскопическое исследование структуры и динамики молекулярных систем и математическая обработка эксперимента / М.Х. Салахов, С.С. Харинцев, Д.И. Камалова // Ученые записки Казанского университета – 2005. – Т.147, кн.2. – С.116-128.
48. Galimullin D.Z. Spectral line shape identification with continuous wavelet transform / D.Z. Galimullin, M.S. Sibgatullin, A.Yu. Vorob'ev, D.I. Kamalova, S.S. Kharintsev, M.Kh. Salakhov // Proc. SPIE. – 2006. Vol.6181. – P.618118-1-618118-9.
49. Галимуллин Д.З. Изучение внутреннего вращения полиэфиримидов по ИК-Фурье-спектрам / Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, И.М. Колядко, А.Б. Ремизов, М.Х. Салахов // Ученые записки Казанского университета – 2006. – Т.148, кн.1. – С.99-108.
50. Kamalova D.I. Conformational probes in study of glassy polymers / D.I. Kamalova, A.B. Remizov // J. Mol. Structure. – 2006. – Vol.798. – P.49-56.
51. Galimullin D.Z. Study of intramolecular dynamics of polyetherimides: FTIR absorption spectra and their interpretation with new mathematical methods / D.Z. Galimullin, M.E. Sibgatullin, A.A. Sevastianov, S.S. Kharintsev, D.I. Kamalova, M.Kh. Salakhov // Asian J. Spectr. – 2006. – Vol.10, N 3-4. – P.83-105.
52. Колядко И.М. Локальная динамика и свободный объем 6F-полиэфиримидов / И.М. Колядко, Д.И. Камалова, А.Б. Ремизов // Структура и динамика молекулярных систем»: сборник статей. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН. - 2006. Вып. XIII. – С.421-424.
53. Ремизов А.Б. Замораживание конформационной подвижности малых молекул (зондов) в стеклообразных полимерах и вторичные релаксационные переходы / А.Б. Ремизов, Д.И. Камалова // Высокомолек. соед. – 2007. – Т.49. - в печати.